

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-021455
 (43)Date of publication of application : 26.01.1999

(51)Int.Cl. C08L 79/08
 C08G 73/14
 C08G 81/02
 C09J179/08
 H01M 4/02
 H01M 4/62
 H05K 1/03
 H05K 1/03

(21)Application number : 09-195050 (71)Applicant : TOYOB0 CO LTD
 (22)Date of filing : 03.07.1997 (72)Inventor : INUKAI TADASHI
 UNO KEIICHI
 KURITA TOMOHARU
 YAMAGUCHI HIROKI
 HAMAMOTO SHIRO
 NAKAJIMA NAOSHI

(54) POLYAMIDEIMIDE RESIN COMPOSITION, NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND CIRCUIT BOARD EACH USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition useful for a bonding agent excellent in solvent solubility, etc., optical member utilizing its colorless transparency, and e.g. electrode binder for nonaqueous electrolyte secondary cells utilizing its chemical resistance by copolymerizing at least one kind of butadiene-based rubber and also by setting the resultant logarithmic viscosity no less than a specific value.

SOLUTION: This objective composition with a logarithmic viscosity of ≥ 0.1 dl/g is obtained by dissolving into a polymerization solvent, trimellitic anhydride containing pref. cyclohexane dicarboxylic acid as part of an acid component, one or more butadiene-based rubber, pref., of ≥ 1 wt.%, diamine or diisocyanate containing pref. dicyclohexylmethane residue and/or isophorone residue as an amine residue, and by heating the resultant solution at 50 to 220° C under stirring.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2004
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-21455

(43)公開日 平成11年(1999)1月26日

(51)Int.Cl.*

C 08 L 79/08
C 08 G 73/14
81/02
C 09 J 179/08
H 01 M 4/02

識別記号

F I

C 08 L 79/08
C 08 G 73/14
81/02
C 09 J 179/08
H 01 M 4/02

C

B

B

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 6 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号

特願平9-195050

(22)出願日

平成9年(1997)7月3日

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 大飼 忠司

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 宇野 敏一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 栗田 智晴

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 安達 光雄 (外2名)

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 ポリアミドイミド樹脂組成物およびそれを用いた非水電解質二次電池および回路基板

(57)【要約】

【課題】 透明性、溶剤溶解性、柔軟性が改良された、塗料、接着剤、二次電池電極用バインダー、液晶表示体や光記録材などに有用なポリアミドイミド樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ブタジエン系ゴムが共重合されて成り、かつ対数粘度0.1 dL/g以上であるポリアミドイミド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1種のブタジエン系ゴムが共重合されて成り、かつ対数粘度が0.1dl/g以上であることを特徴とするポリアミドイミド樹脂組成物。

【請求項2】ブタジエン系ゴムがカルボキシル基を含有し、かつ該ブタジエン系ゴムが1重量%以上共重合されて成ることを特徴とする請求項1記載のポリアミドイミド樹脂組成物。

【請求項3】酸成分の一部にシクロヘキサンジカルボン酸を用いたことを特徴とする請求項1または2に記載のポリアミドイミド樹脂組成物。

【請求項4】アミン残基としてジシクロヘキシルメタン残基および/またはイソホロン残基を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂組成物。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂組成物を正極および/または負極のバインダーに用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項6】請求項1～4のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂組成物を接着剤に用いたことを特徴とする回路基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリアミドイミド樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、溶剤溶解性、柔軟性、耐熱性に優れたコーティング剤や接着剤、また無色透明性を活かした液晶表示体などの光学部材、耐薬品性を活かした塗料、その他射出成型材、繊維、フィルム等に有用なポリアミドイミド樹脂組成物に関する。特に、耐薬品性を活かした非水電解質二次電池の電極用バインダーや、高温接着力を活かした回路基板用接着剤に有用なポリアミドイミド樹脂組成物を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】本来、ポリアミドイミド樹脂は、耐熱性、耐薬品性、及び耐磨耗性などに優れ、射出成型が可能で、N-メチル-2-ピロリドンのような特殊ではあるが溶剤に溶解するために、溶液加工が可能であり、成型材料や耐熱絶縁塗料などに応用されている。しかしながら、従来の芳香族系のポリアミドイミド樹脂は、着色しており、しかも硬い、脆い、高沸点のアミド系以外の溶剤には溶解しないなどの性質を有するためにその用途は限られていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の現状に鑑み創案されたものであり、その目的は溶剤溶解性、柔軟性、及び耐熱性に優れた新規なポリアミドイミド樹脂及びそれを用いた非水電解質二次電池および回路基板を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意研究した結果、ブタジエン系ゴムが共重合されたポリアミドイミドが有用であることを見出し、本発明の完成に到達した。すなわち本発明は、少なくとも1種のブタジエン系ゴムが共重合されて成り、かつ対数粘度が0.1dl/g以上であることを特徴とするポリアミドイミド樹脂組成物である。本発明の好ましい態様では、前記ポリアミドイミド樹脂組成物においてブタジエン系ゴムがカルボキシル基を含有し、かつ該ブタジエン系ゴムが1重量%以上共重合されて成る。また、本発明の好ましい態様では、前記ポリアミドイミド樹脂において酸成分にシクロヘキサンジカルボン酸が用いられ、アミン残基としてジシクロヘキシルメタン残基および/またはイソホロン残基を含有する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明のポリアミドイミド樹脂組成物は、トリメリット酸無水物（酸塩化物）とジアミンあるいはジイソシアネートおよびブタジエン系ゴムとを重合溶剤に溶解して加熱攪拌することで容易に製造することができる。

【0006】本発明において、ポリアミドイミドの重合温度は、通常50℃～220℃であり、より好ましくは、80℃～200℃の範囲である。

【0007】ジイソシアネート法でポリアミドイミド樹脂を合成する場合、イソシアネートと酸成分中の活性水素との反応を促進するために、例えばトリエチルアミン、ルチジン、ピコリン、トリエチレンジアミン等のアミン類、リチウムメトキサイド、ナトリウムメトキサイド、カリウムブトキサイド、フッ化カリウム、フッ化ナトリウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属化合物、あるいはコバルト、チタニウム、スズ、亜鉛などの金属、半金属化合物の触媒の存在下に行なってよい。

【0008】本発明のポリアミドイミド樹脂の合成に用いられる酸成分としては、トリメリット酸無水物が用いられるが、その一部を他の多価カルボン酸無水物、脂肪族および脂環族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸に置換えることができる。

【0009】多価カルボン酸無水物としては、例えばピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、3,3',4,4'ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物、3,3',4,4'ジフェニルテトラカルボン酸無水物、4,4'オキシジタル酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリート、プロピレングリコールビスアンヒドロトリメリート、1,4-ブタジオールビスアンヒドロトリメリート、ヘキサメチレングリコールビスアンヒドロトリメリート、ポリエチレングリコールビスアンヒドロトリメリート、ポリブロピレングリコールビスアンヒドロトリメリート等が挙げられるが、これらの中ではエ

チレングリコールビスアンヒドロトリメリテートが可撓性、密着性、重合性およびコストの点から好ましい。

【0010】脂肪族および脂環族ジカルボン酸としては、例えばシウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、シクロヘキサンジカルボン酸およびこれらの酸塩化物などが挙げられる。これらの中では、重合性や透明性、耐熱性、耐薬品性の点からシクロヘキサンジカルボン酸が好ましい。

【0011】芳香族ジカルボン酸としては、例えばイソフタル酸、5-tert-ブチル-1,3-ベンゼンジカルボン酸、テレフタル酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-3,4-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-3,3'-ジカルボン酸、1,2-ジフェニルエタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-2,4-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-3,4-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-3,3'-ジカルボン酸、2,2'-ビス-(4-カルボキシフェニル)プロパン、2-(2-カルボキシフェニル)-2-(4-カルボキシフェニル)プロパン、2-(3-カルボキシフェニル)-2-(4-カルボキシフェニル)プロパン、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-2,4-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-3,4-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-3,3'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-2,4-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-3,4-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-3,3'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-3,3'-ジカルボン酸、ビリジン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス-[(4-カルボキシ) フタルイミド]-4,4'-ジフェニルエーテル、ビス-[(4-カルボキシ) フタルイミド]- α , α' -メタキシレン等およびこれらの酸塩化物が挙げられる。これらの中ではイソフタル酸、テレフタル酸が好ましい。

【0012】トリカルボン酸としては、例えばブタン-1,2,4-トリカルボン酸、ナフタレン-1,2,4-トリカルボン酸、トリメリット酸などが挙げられる。また、これらの酸塩化物が挙げられる。

【0013】テトラカルボン酸としては、例えばブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸、ジフェニルエーテル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸、ビフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸、ナフタレン-1,2,4,5-テトラカルボン

酸等が挙げられる。

【0014】これらの酸成分は1種又は2種以上の混合物として、あるいはトリメリット酸無水物とともに用いることができる。

【0015】一方、本発明のポリアミド樹脂の合成に用いられるアミン成分としては、ジアミンおよびジイソシアネートが挙げられる。具体的には、例えばm-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、オキシジアミン、メチレンジアミン、ヘキサフルオロイソブロピリデンジアミン、ジアミノ-m-キシリレン、ジアミノ-p-キシリレン、1,4-ナフタレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、2,7-ナフタレンジアミン、2,2'-ビス-(4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス-(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,4-ジアミノジフェニルエーテル、イソプロピリデンジアミン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、o-トリジン、2,4-トリレンジアミン、1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ビス-(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2'-ビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、イソホロンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等の脂環族ジアミン等が挙げられるが、特にこれらに制限されるものではない。

【0016】また、上記ジアミンのアミノ基を-N=C=O基で置換えたイソシアネートが挙げられる。これらの中では、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)と4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン(4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート)および/またはイソホロンジアミン(イソホロンジイソシアネート)の混合物が反応性、コスト、溶解性、柔軟性の点から好ましい。上記アミン成分は、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0017】上記酸成分およびアミン成分は、通常は等モル混合で合成されるが、必要に応じて一方の成分を多

少増減させることもできる。

【0018】本発明では、ポリアミドイミド樹脂組成物の柔軟性や接着性をさらに改良する目的で、酸成分の一部をブタジエン系ゴムに置換えることを特徴としている。かかるブタジエン系ゴムとしては、ブタジエン、アクリロニトリルーブタジエン、ステレンーブタジエンが好ましく、特にカルボキシル基を含有しているものが好ましい。カルボキシル基はブタジエン系ゴムの骨格分子中に存在していてもよいし、末端に存在していてもよい。また、ブタジエン中の不飽和基を水素で置換した水添ブタジエン系ゴムを用いてもよい。なお、該ブタジエン系ゴムは1種のみが共重合されていてもよいし、2種以上のものが共重合されていてもよい。

【0019】本発明のポリアミドイミド樹脂組成物においては、ブタジエン系ゴムの共重合量は1重量%以上であることが好ましく、5重量%以上であることがより好ましい。共重合量が1重量%未満であると、本発明の目的である柔軟性や接着性が十分に改良されない。また該ブタジエン系ゴムの平均分子量は1000以上であることが好ましく、3000以上であることがより好ましい。

【0020】本発明のポリアミドイミド樹脂の重合に使用される溶剤としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶剤、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄系溶剤、ニトロメタン、ニトロエタン等のニトロ系溶剤、ジグライム、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、シクロヘキサン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶剤の他、 γ -ブチロラクトンやテトラメチルウレア等の比較的誘電率の高い溶剤などが挙げられる。これらの中では、重合性の点から、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、 γ -ブチロラクトンが好ましい。これらは、単独でもあるいは混合溶剤としても使用できる。さらにキシレン、トルエン等の比較的誘電率の低い溶剤を混合して用いても構わない。

【0021】本発明におけるポリアミドイミド樹脂組成物の対数粘度は、強靭性、屈曲性等の点から0.1d1/g以上であり、好ましくは0.2d1/g以上である。対数粘度が0.1d1/g未満であると、柔軟性はあっても、樹脂が脆くなるので好ましくない。なお、本発明における対数粘度の測定は、ポリマー0.5gを100mlのN-メチル-2-ピロリドンに溶解して、ウベローデ粘度管により行うものとする。

【0022】本発明のポリアミドイミド樹脂組成物は重合溶液をそのまま、例えば絶縁塗料や、薬品缶の塗料、リチウムイオン二次電池をはじめとする二次電池の電極用バインダー等に用いることができるが、溶剤置換を行うことにより、比較的汎用で低沸点の溶剤溶液として、

透明性や耐熱性を活かしたプラスチックやフィルムのコートィング剤や液晶表示体や感熱記録体等の光学部材、回路基板用接着剤として用いることができる。

【0023】上記の溶剤置換を行う方法は特に限定されるものではなく、乾式紡糸や湿式紡糸など、公知の技術を応用すればよい。例えば湿式法の場合、ポリアミドイミド樹脂の非溶剤で上記の重合溶剤と混和する溶剤(好ましくは水)からなる凝固浴中にポリアミドイミド樹脂溶液をノズルから押し出して、凝固、脱溶剤した後、乾燥して、低沸点汎用溶剤に再溶解すればよい。

【0024】上記の低沸点汎用溶剤は、ポリマー組成により適宜選択されるが、例えばシクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類の1種または2種以上の混合溶剤が挙げられる。これらのうちから目的に応じて適宜選択することができるが、価格、溶解性、安全性などの点から最も好ましいのは、上記アルコール類と炭化水素系の混合溶剤である。

【0025】本発明のポリアミドイミド樹脂組成物はそのまま使用しても優れた耐熱性、接着性、耐薬品性、透明性等を発揮するが、用途に応じてアクリル系樹脂やポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、多官能イソシアネート化合物、炭素粒子、酸化チタン、酸化珪素、炭酸カルシウムなどの無機フィラー、染料、顔料、界面活性剤などの帶電防止剤などをポリアミドイミド樹脂組成物本来の性能を損なわない範囲で配合することも可能である。

【0026】

【実施例】以下に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって特に制限されるものではない。また、実施例中のポリマーの特性は、以下の方法で測定した。

【0027】①対数粘度

ポリマー0.5gを100mlのN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、ウベローデ粘度管によって測定した。

【0028】②ガラス転移温度 (Tg)

レオロジー社製動的粘弹性測定装置を用いた。空気雰囲気において、昇温速度2°C/分、周波数110Hzで行った。

【0029】③破断伸度

東洋ボールドウイン社製テンションを用いて測定した。25°C、65%RH中で引っ張り速度20mm/分で行った。

【0030】実施例 1~4

反応容器に、トリメリット酸無水物(TMA)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、カルボキシル基末端アクリロニトリルーブタジエンゴム(宇部興産製)

HYCAR-CTBN 1300×13:アクリロニトリル27%、分子量3500) (ゴム成分) とN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を表1に示す処方でそれぞれ仕込み、120℃で約1時間反応させた後、170℃に昇温して5時間反応させた。冷却しながら、さらにN-メチル-2-ピロリドンを加えて、固形分濃度が20%の各ポリマー溶液を得た。これらのポリマーの物性を表1に示す。

【0031】これらのポリマー溶液50gにフルフリルアルコールを反応、焼成して得た平均粒子径2.5μmの炭素材90gとN-メチル-2-ピロリドン60gを混合した溶液を厚みが1.2μmの銅箔に乾燥膜厚が100μmになるように塗布し、乾燥後1トン/cm²の圧力をプレスしたものを負極としたリチウムイオン二次電池を作製した。いずれも初期充放電容量が300mAh/gを超える、100サイクル後の充放電効率も85%以上と良好であった。

【0032】実施例 5

実施例3のトリメリット酸無水物の量を1.1倍にしNMPの量を表1に記載のように変更した以外は実施例3と同じ原料組成で重合を行った。このポリマーの物性を表1に示す。またこのポリマーを用いて、実施例1と同じ方法でリチウムイオン二次電池の負極を作製してテストした結果、初期充放電容量が300mAh/g以上で、100サイクル後の充放電効率も85%以上と良好であった。

【0033】比較例 1

反応容器に、トリメリット酸無水物192g、ジフェニルメタンジイソシアネート250g、N-メチル-2-*表1

*ピロリドン531gを仕込み、実施例1と同じ条件で反応させた後、885gのN-メチル-2-ピロリドンを加えて、固形分濃度が20%のポリマー溶液を得た。このポリマーの物性を表1に示す。このポリマー溶液を用いて実施例1と同じ方法でリチウムイオン二次電池の負極を作製して充放電テストを行ったところ、初期充放電容量が225mAh/gと低く実用性に欠けるものであった。

【0034】比較例 2

反応容器に、実施例3と同じ処方で原料を仕込み、80℃で約1時間反応させた後、n-ブタノール/N-メチル-2-ピロリドン(10/90重量%)の混合溶液970gを加えて反応を停止させ、固形分濃度が20%のポリマー溶液を得た。このポリマーの物性を表1に示す。このポリマー溶液を用いて実施例1と同じ方法でリチウムイオン二次電池の負極の作製を試みたが、密着力と柔軟性が乏しく、銅箔から容易に剥離してしまった。

【0035】実施例 6

実施例3のカルボキシル基末端のアクリロニトリル-ブタジエンゴムをブタジエンゴム(宇部興産製HYCAR-CTB 2000×162、分子量3500)に代えて実施例3と同じ条件で反応を行った。このポリマーの物性を表1に示す。このポリマー溶液を用いて実施例1と同じ方法でリチウムイオン二次電池の負極を作製してテストした結果、初期充放電容量が300mAh/gを超え、100サイクル後の充放電効率も85%を超える値を示した。

【0036】

【表1】

	原料仕込み(g)				対数粘度 (dl/g)	ゴム成分量 (重量%)
	TMA	MD 1	ゴム成分	NMP		
実施例1	192	250	7.0	541	0.78	1.9
実施例2	191	250	17.5	556	0.81	4.7
実施例3	190	250	35.0	582	0.88	9.0
実施例4	183	250	175.0	780	0.67	33.7
実施例5	209	250	35.0	609	0.18	8.6
実施例6	190	250	35.0	582	0.68	9.0
比較例1	192	250	0.0	531	0.98	0
比較例2	190	250	35.0	582	0.08	9.0

【0037】実施例 7

50 反応容器に、トリメリット酸無水物91g、シクロヘキ

サンジカルボン酸 8.2 g、イソホロンジソシアネート 22.9 g、フッ化カリウム 1.16 g、HYCAR-C TBN 1300×13を 17.5 g を γ -ブチロラクトン 4.89 g とともに仕込み、120°Cで 1.5 時間反応させた後、180°Cに昇温して約 3 時間反応させた。冷却しながら 6.52 g のエタノールを加えて固形分濃度 3.0 % のポリマー溶液を得た。

【0038】このポリマー溶液を大量の水中に投入して凝固させ、十分洗浄した後乾燥させた白色のポリマー粉をエタノール／トルエン (50/50 重量%) の混合溶剤に固形分濃度が 2.5 % となるように溶解した。このポリマーの物性を表 2 に示す。このポリマー溶液を 2.5 μ m のポリイミド (東レ製カプトン) フィルムに乾燥膜厚が 20 μ m となるように塗布、乾燥後、塗布面に 1.2 μ m の圧延銅箔を 200°C のプレス機で圧着させ銅張り積層板を得た。この銅張り積層板の 100°C、150°C における銅箔との密着力を表 2 に示す。

【0039】比較例 3

反応容器に、トリメリット酸無水物 9.6 g、シクロヘキサンジカルボン酸を 8.6 g、イソホロンジソシアネートを 22.9 g、フッ化カリウム 1.16 g と γ -ブチロラクトン 3.23 g を仕込み、実施例 7 と同じ条件でポリアミドイミド樹脂を合成、水中で凝固、洗浄、乾燥し、エタノール／トルエン (50/50 重量%) に 2.5 % となるように溶解した。このポリマーの物性を表 2 に示す。このポリマー溶液を用いて実施例 7 と同様の条件で、銅張り積層板の作製を試みたが、銅箔およびポリイミドフィルムに全く密着しなかった。

【0040】比較例 4

市販のアクリロニトリル-ブタジエンゴム (日本合成ゴム製ニポール 1001j) をトルエン／メチルエチルケトン (50/50 重量%) に 2.5 % となるように溶解した溶液を用いて、実施例 7 と同じ方法で銅張り積層板を作製した。表 2 に示すように高温での密着力が不十分であった。

【0041】

【表 2】

表 2

	対数粘度 (dl/g)	Tg (°C)	銅箔との密着力 (g/cm)	
			100°C	150°C
実施例 7	0.48	175	810	680
比較例 3	0.56	260	0	0
比較例 4	—	0 以下	10 以下	10 以下

【0042】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のポリアミドイミド樹脂組成物は、本来の耐熱性や耐薬品性を損なうことなく、柔軟性、着色性、溶剤溶解性を向上させており、コーティング、回路基板などの接着剤、塗料、非水電解質二次電池電極用バインダーおよび液晶表示体や感熱記録用部材、繊維、フィルムなどに有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H 01 M 4/62

H 05 K 1/03

識別記号

6 5 0

6 7 0

F I

H 01 M 4/62

Z

H 05 K 1/03

6 5 0

6 7 0 Z

(72) 発明者 山口 裕樹

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 濱本 史朗

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中島 直士

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内